

Интенсивность процесса агломерации УНТ после прекращения озвучивания объема зависит только от концентрации, типа растворителя, параметров УНТ, степени функционализации УНТ и не зависит от числа диспергации и времени удержания раствора при минимальной прозрачности включенным диспергатором. Небольшое отклонение в ходе осаждения агломератов УНТ после первой диспергации на (рис. 2) объясняется тем, что за час диспергирования агломераты не были уничтожены до конца. Из-за хрупкости вновь образованных в растворе агломератов при том же времени озвучивания, при вторичной диспергации их удалось уничтожить, поэтому графики осаждения агломератов после второй и третьей диспергации практически совпадают.

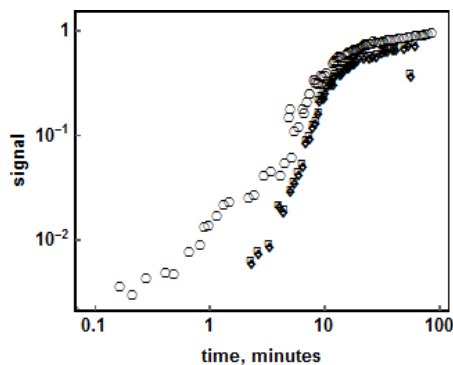


рис. 2. Зависимость уровня интенсивности пропускаемого зом сигнала от времени, кружочки – осаждение агломератов после первой диспергации; ромбы – осаждение после второй диспергации; квадраты – осаждение после третьей диспергации.

Список публикаций:

- [1] Голованов Е.В., Блохин А.Н. // Определение оптимальных режимных параметров процесса ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок в эпоксидном связующем 2013.
- [2] Паредес, ж. I., Бурхард // Дисперсии отдельных одностенных углеродных нанотрубок высокой длины: Ленгмюр, том 20, № 12, 2004, 5149-5152, американского химического общества.
- [3] Р. Гатауллин, М. С. Французова, С. А. Богданова, Ю. Г. Галяметдинов // Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок и фуллеренов C60 в воде и водных растворах: ПАВ, УДК 546.26:661.18
- [4] Семенцов Ю.И., Алексеева Т.А., Пятковский М.Л., // Деагломерация многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и получение композитов полимер УНТ: Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины.
- [5] С.А. Рябов, Е.А. Захарычев, Ю.Д. Семчиков // Исследование влияния времени функционализации углеродных нанотрубок: Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2013, № 2 (1), с. 71–74

Люминесцентная спектроскопия кристаллов LLSO, легированных ионами Pr^{3+} и Ce^{3+}

Мирошниченко Денис Владимирович

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Пустоваров Владимир Алексеевич, д.ф.-м.н.

miroshnichenko-dv@protonmail.com

Кристаллы, легированные редкоземельными ионами (РЗИ) находят широкое применение в различных областях. Изучение их оптических свойств привело к развитию твердотельных лазеров, преобразователей энергии, применению в ядерной и медицинской сфере. Известно, что силикатные кристаллы с апатитной структурой являются отличными лазерными матрицами для ионов Nd^{3+} и Ho^{3+} [1]. $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (LLSO) представляет собой кристаллическую решетку с частично неупорядоченной структурой, которая может быть легирована оптически активными РЗИ для получения люминесцентных свойств, пригодных для применения в функциональных материалах.

Процессы поглощения и испускания света в кристаллах, легированных РЗИ, определяются внутриконтинуальными $4f-4f$ и межконтинуальными $5d-4f$ переходами. Оптические и эмиссионные свойства кристаллов LLSO, легированных РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+}) были изучены детально в работах [2-5]. Запрещенные внутриконтинуальные $4f-4f$ переходы в этих ионах определяет их оптические свойства в ультрафиолетовом (УФ), видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Однако, в кристаллах с широкой запрещенной зоной, легированных Ce^{3+} и Pr^{3+} , вероятны межконтинуальные $5d-4f$ переходы [6, 7]. В частности, $d \rightarrow f$ излучательные переходы в этих ионах представляют интерес для быстрых сцинтилляторов с наносекундным временем затухания. Внутриконтинуальные $f \rightarrow f$ переходы в ионах Pr^{3+} используются для получения каскадного излучения с квантовым выходом больше единицы. Положение возбужденных d -

состояний, сильно взаимодействующих с кристаллической решеткой, и положение возбужденного уровня 1S_0 примесного центра Pr^{3+} определяют эффективность каждого излучательного перехода [7].

Целью работы является исследование нового класса кристаллов $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, легированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} . Люминесцентные свойства, энергетика и процессы возбуждения примесных центров, протекающих в кристаллах при различных видах возбуждения, изучаются впервые.

Объектами исследования являются кристаллы LLSO, легированные ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} разной концентрации (0.1 и 1 мол.%). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) в области 1.5-5 эВ, возбуждения ФЛ были измерены при температурах 297 К и 90 К.

LLSO: Ce^{3+} (1%). Спектр фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре показывает доминирующую полосу с энергией $E_{\text{emis}} = 2.94$ эВ (FWHM = 0.5 эВ) и слабую полосу с максимумом в области 2.4 эВ. Спектр ФЛ кристалла LLSO: Ce^{3+} формируется межконфигурационными $d \rightarrow f$ переходами с возбужденного d -состояния в основное f -состояние ионов Ce^{3+} . При $T=90$ К спектры ФЛ состоят из полос, связанных с межконфигурационными $d \rightarrow f$ переходами в ионах Ce^{3+} замещающих ионы La^{3+} в двух неэквивалентных кристаллических позициях (рис. 1а). Кинетика затухания $d \rightarrow f$ люминесценции при возбуждении пучком электронов с энергией 150 кэВ при комнатной температуре моноэкспоненциальна с временем затухания 70 нс, что типично для рекомбинационной люминесценции на ионах Ce^{3+} в неорганических кристаллах.

LLSO: Pr^{3+} (0.1%). Внутриконтинуальные $f \rightarrow f$ переходы в видимой области (дискретный спектр) и межконфигурационные $d \rightarrow f$ переходы УФ области наблюдаются в спектрах ФЛ LLSO: Pr^{3+} как при комнатной температуре, так и при $T=90$ К. Позиции $f \rightarrow f$ линий в спектре ФЛ не зависят от энергии возбуждающих фотонов E_{exc} . В то же время $d \rightarrow f$ полосы в спектрах ФЛ испытывают сдвиг в зависимости от E_{exc} . Так при комнатной температуре при $E_{\text{exc}} = 5.25$ эВ $d \rightarrow f$ эмиссия представлена двумя полосами 4.0 и 4.45 эВ (на рисунке указаны, как полосы первого типа). Однако, при $E_{\text{exc}} = 5.0$ эВ спектр ФЛ содержит полосы при 3.55 и 3.85 эВ (полосы второго типа), рис. 1б. Помимо свечения ионов Pr^{3+} в спектре ФЛ наблюдается широкая полоса 2.9 эВ (FWHM = 0.6 эВ), по своим свойствам, соответствующая свечению дефектов. Спектр возбуждения $f \rightarrow f$ переходов не содержит особенностей в области 5.8 эВ. Этот факт указывает, что возбуждение 1S_0 уровня иона Pr^{3+} не приводит к росту выхода внутриконтинуальной ФЛ. Кроме того, в спектре ФЛ помимо $d \rightarrow f$ переходов видны только узкие линии второй ступени, соответствующие $^3P_0 \rightarrow ^3H_1$ внутриконтинуальным $f \rightarrow f$ переходам. Таким образом, каскадная эмиссия фотонов в исследуемых кристаллах не наблюдается.

Таким образом, LLSO: Pr^{3+} , как и в LLSO: Ce^{3+} , в спектрах ФЛ проявляются полосы, связанные с межконфигурационными $d \rightarrow f$ излучательными переходами в ионах Pr^{3+} , находящихся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях вместо ионов La^{3+} . Поскольку d -состояния Pr^{3+} ионов сильно взаимодействуют с кристаллическим полем, это проявляется также и в сдвиге полос спектра возбуждения ФЛ для ионов, имеющих разную кристаллографическую позицию. Кинетика затухания $d \rightarrow f$ люминесценции при селективном лазерном возбуждении ($f \rightarrow d$ переходы, $\lambda = 211$ нм = 5.88 эВ) моноэкспоненциальна с временем затухания 18 нс.

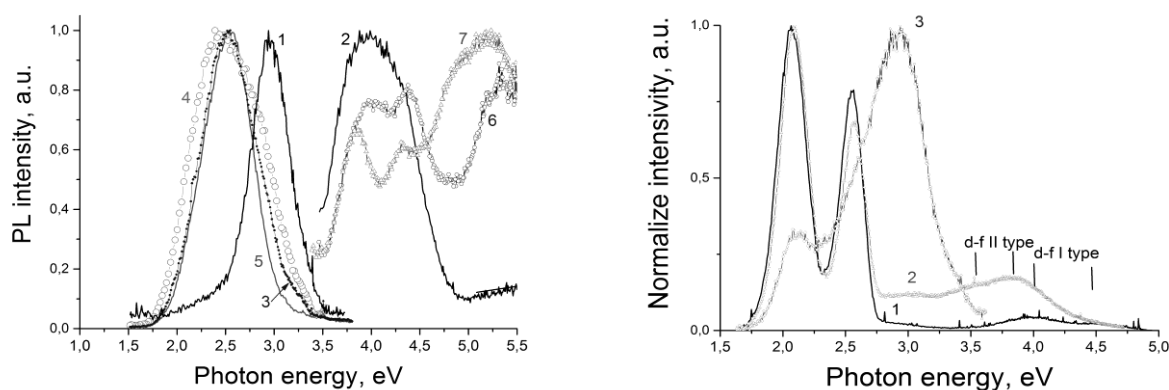


рис.1. а) Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ LLSO: Ce^{3+} (1%) при $T=295$ (1, 2) и 90 К (3-5). $E_{\text{exc}} = 4.3$ (1,3), 3.9 (4), 5.05 эВ (5); $E_{\text{emis}} = 2.94$ (2,6) и 2.4 эВ (7); б) Спектры ФЛ LLSO: Pr^{3+} (0.1%) при $T=295$ К. $E_{\text{exc}} = 5.25$ (1), 5.00 (2), 4.04 эВ (3).

Список публикаций:

- [1] K.B.Steinbruegge, T.Henningsen, R.H.Hopkins, R.Mazelsky, N.T.Melamed, E.P.Riedel, G.W. Roland // *Appl. Opt.* 1972. №11. (5) С. 999.
- [2] M. Bettinelli, A. Speghini, D. Falcomer, E. Cavalli, G. Calestani, M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cusso // *J. of Lumin.* 2008. №128. С. 738.
- [3] E. Cavalli, G. Calestani, A. Belletti, M. Bettinelli, A. Speghini // *Optical Materials*. 2009. №31. С. 1340.
- [4] M. Marin-Dobrincic, J. Garcia-Sevillano, M. Bettinelli, F. Piccinelli, E. Cantelar, and F. Cusso // *Optics Express*. 2014. №22
- [5] E. Cantelar, M. Quintanilla, F. Cusso, E. Cavalli and M. Bettinelli // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. №22. 215901.
- [6] V. A. Pustovarov // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015. №9 (6). С. 1168.
- [7] S.I. Omelkov, M.G. Brik, M. Kirm, V.A. Pustovarov, V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, S.I. Lobanov and L.I. Isaenko // *Journal of Physics: Condensed Matter* 2011. №23. 105501.